

L7 ANSWER 1 OF 3 CA COPYRIGHT 2000 ACS

130:169111 Colored curing agent compositions with good storage stability, curing of unsaturated polyesters or vinyl ester polymers using them, and their cured products. Ishiwatari, Akio (Kayaku Akuzo Corp., Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 11043618 A2 19990216 Heisei, 6 pp. (Japanese). CODEN: JKXXAF. APPLICATION: JP 1997-213934 19970725.

AB Title compns. contain org. peroxides and azo dyes I. Thus, 99.5 parts Kayamek A (Me Et ketone peroxide) and 0.5 part Orient Oil Yellow 129

(I) were mixed to give a compn. showing good storage stability. Dispersion of the compns. can be easily recognized by coloration.

L7 ANSWER 2 OF 3 CA COPYRIGHT 2000 ACS

124:31244 Ketone peroxide compositions and curing of unsaturated polyesters or vinyl ester polymers using them. Takamura, Masumi; Ikeda, Yoshimine; Ujigawa, Norihisa (Nippon Oils & Fats Co Ltd, Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 07228569 A2 19950829 Heisei, 7 pp. (Japanese). CODEN: JKXXAF. APPLICATION: JP 1994-19571 19940216.

AB Unsatd. polyesters or vinyl ester polymers are cured using compns. contg. ketone peroxides, diluents $R_1CH(OR_2)Me$ [$R_1 = C_{n+1}H_{2n+1}$, $C_{m+1}H_{2m+1}CO_2(CH_2)_n$;

R2

$= C_{m+1}H_{2m+1}$; $n = 1-4$; $m = 0-3$], and optionally dyes as polymers. initiators. Thus, 1% MEK peroxide compn. (viscosity 4.1 cSt at 30.degree.) contg. 3-methoxybutyl acetate was mixed with Epolac G 110AL and 0.3 part 6% Co naphthenate soln. and kept at 25.degree. for 24 h to give a cured product.

L7 ANSWER 3 OF 3 CA COPYRIGHT 2000 ACS

101:193138 Colored curing agent for unsaturated polyester or vinyl ester resin. (Kayaku Noury Corp., Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 59120612 A2 19840712 Showa, 4 pp. (Japanese). CODEN: JKXXAF. APPLICATION: JP 1982-227089 19821227.

AB The title agent comprises org. peroxide (e.g. Me Et ketone peroxide (I)

{

1338-23-4) and a dye, i.e., II or III ($R_1 = Et$, CH_2OCO_2Me , CH_2OCO_2Et , $C_2H_4OCO_2Me$, $C_2H_4OCO_2Et$; $R_2 = C_2H_4CN$, C_2H_4OH ; $R_3 = H$, CN ; $R_4 = H$, Me). For example, 0.5% Kayaset Red R 902 (III; $R_1 = Et$; $R_2 = C_2H_4CN$; $R_4 = Me$) [16586-42-8] was mixed with I. The active O content was 10.08, 10.06 and 10.05% immediately, and after 3- and 6-mo storage, resp.

=> s L3 and crosslinking catalysts/ti

日本国特許庁 (JP)
公開特許公報 (A)

特許出願公開
昭59-120612

Int. Cl. ³	識別記号	序内整理番号	公開 昭和59年(1984)7月12日
C 08 F 299/04		8118-4 J	
299/02		8118-4 J	
C 08 K 5/14	C A F	6681-4 J	発明の数 1
5/23	C A C	6681-4 J	審査請求 未請求
5/46	C A C	6681-4 J	
C 08 L 63/10		6958-4 J	
67/06		6911-4 J	

(全 4 頁)

⑤不飽和ポリエスチル樹脂又はビニルエスチル樹脂用着色硬化剤

⑥発明者 尾原熙通

山口県厚狭郡山陽町大字郡2959

⑦出願人 化薬ヌーリー株式会社

東京都千代田区丸の内一丁目2

番1号

⑧代理人 弁理士 竹田和彦

特許 昭57-227089

出願 昭57(1982)12月27日

発明者 柳昭一

与野市上落合1039

明細書

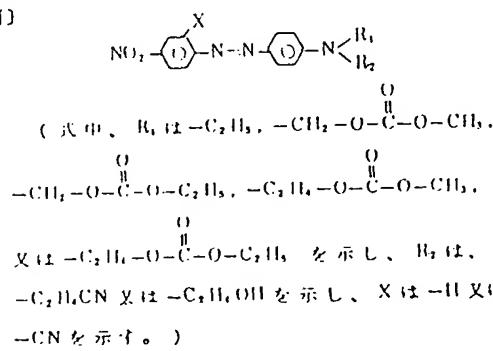
1. 発明の名称

不飽和ポリエスチル樹脂又はビニルエスチル樹脂用着色硬化剤

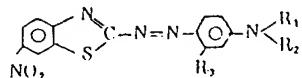
2. 特許請求の範囲

有機過酸化物と次の(I)又は(II)の構造式で示される着色剤とからなることを特徴とする不飽和ポリエスチル樹脂又はビニルエスチル樹脂用着色硬化剤。

(I)



(II)



(式中、 R_1 、 R_2 は(I)式と同じ R_3 は $-\text{H}$ 又は $-\text{CH}_3$ を示す。)

3. 発明の詳細な説明

本発明は、貯蔵安定性が良好で、不飽和ポリエスチル樹脂(以下IP樹脂と略す)又は、ビニルエスチル樹脂(以下VE樹脂と略す)に混合した場合、混合の程度が、十分確認でき、樹脂が、ゲル化、硬化するとともに、着色剤の色が直色して製品の外観をそこなわない赤色系染料を混合した有機過酸化物組成に関するものである。IP樹脂やVE樹脂の硬化剤としては、常温成形用には、メチルエチルケトンバーオキサイド、メチルイソブチルケトンバーオキサイド、シクロヘキサンバーオキサイド、アセチルアセトンバーオキサイドなどが、オフラン酸コバルト等の促進剤を併用して使用され、加熱成形用には、ベンゾイルバーオキサイド、ラウ

ロイルバーオキサイド、クメンハイドロバーオキサイド、ターシャリーブチルバーオクトエート、ターシャリーブチルバーベンゾエートなどが使用される。

II型樹脂とは、マレイン酸、フマル酸のよりな不飽和ジカルボン酸と無水フタル酸のよりな放和ジカルボン酸とエチレングリコール、プロピレングリコールのよりなグリコールの重結合反応により生成した不飽和アルキッドに、ステレンジアリルフタレートのよりな不飽和基をもつモノマーを混合したものである。

V型樹脂とは、エボキシ樹脂やアクリル酸、メタクリル酸等の不飽和一級基酸を、單一又はフマル酸、マレイン酸等の不飽和二級基酸と併用して反応させた不飽和アルキッドにステレン、ジアリルフタレートのよりな不飽和基をもつモノマーを混合したものである。

II型樹脂又は、V型樹脂は通常、樹脂に対し1~2%の硬化剤を混合して常温又は加熱して硬化成形されるが、硬化樹脂の特性を十分發揮

させるためには、硬化反応をできるだけ均一に行い、硬化不良クラック、白化の発生を防止することが重要である。

硬化反応を均一にするためには、硬化剤を樹脂に均一に混合することが、必要であるが、高々1~2%の無色透明硬化剤の樹脂への分散を確認することとは実際には、かなり困難なことがある。

これに対し、特公昭32-3387、特公昭47-1112などにおいて、硬化剤をあらかじめ、顔料、着色料で着色し、硬化剤を樹脂に混合する際、その色で分散状態が目視できるようにした着色硬化剤が考案された。

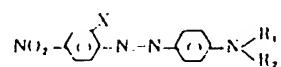
硬化剤は、その化学的性質に強い酸化性と不安定性をもっているため、大部分の着色剤は、硬化剤に混合した場合、硬化剤の貯蔵安定性をそこなう。又、着色剤自身も硬化剤の作用を受けて若しく、変色するため、非常に限られた着色剤のみがこの目的に使用可能であった。これららの限られた着色剤は、硬化剤の貯蔵安定

性をそこなわず、着色剤自身も貯蔵中に変退色しないという所期の目的は一応達し、又この着色硬化剤の目的である、硬化剤の樹脂への分散状態の確認といふ目的は達したもの、樹脂硬化後着色剤による色がそのまま残り、成形品の外観を著しくそとなうという重大な欠点があった。

そのため、これらの着色硬化剤は、広く使用されるに至らず、硬化剤の分散の確認は、長年の勘と経験にたよるという従来の方法で行わざるを得なかつた。

本発明者らは、種々検討の結果、次の(I)又は(II)の構造式

(I)

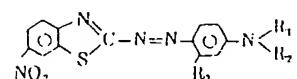


(式中、R₁は-C₂H₅、-CH₂-O-C(=O)-O-CH₂、-CH₂-O-C(=O)-O-C₂H₅、-C₂H₅-O-C(=O)-O-C₂H₅又は

-C₂H₄-O-C(=O)-O-C₂H₄を示し、R₂は、-C₂H₅CN

又は-C₂H₅OHを示しXは-H又は-CNを示す。)

(II)



(式中、R₁、R₂は(I)式と同じR₃は-H又は-CH₃を示す)

で示した顔料で、硬化剤(有機過酸化物)を着色することにより、貯蔵安定性が良好であること(硬化剤が分解されず、変退色のないこと)従来の着色硬化剤を使用した場合、硬化後も、樹脂硬化物に色が残るという欠点を完全に解決することに成功した。

さらに、本発明の着色硬化剤は、樹脂の硬化の進行に伴つて色が徐々に退色し、最終的に完全に消えるので、硬化の過程を着色程度によって確認することによって、作業管理を容易にする効果もあわせて見出すことにより本発明によ

った。

本発明に使用する上記〔I〕又は〔II〕の構造式をもつ樹脂としては、たとえば、日本化成K.K.

製のカヤセットレッドR-902 ($\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{NO}_2$)

($\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$)、カヤセットレッドR-910

($\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCOOCH}_3$)、カヤセットレ

ッドR-922 ($\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$)、

カヤセットトルビン712 ($\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$)、

カヤセットスカーレット926 ($\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$)などがあり、これらの樹脂の硬化剤

への添加量は、0.0001%～5%が好ましく、さらに好ましくは、0.01%～1%である。

使用できる硬化剤としては、メチルエチルケトンバーオキサイド、メチルイソブチルケトンバーオキサイド、シクロヘキサンバーオキサイド、アセチルアセトンバーオキサイド、ベン

ゾイルバーオキサイド、ラウロイルバーオキサイド、クメンハイドロバーオキサイド、ターシャリーブチルバーオクトエート、ターシャリーブチルバーベンゾエートなどが、液状品、ペースト品、粉体品の形態で使用することができる。

次に実施例をあげる。

実施例1～5.

MEKPと略す)に各種着色剤を0.5%溶解して製造した着色硬化剤の貯蔵安定性について、活性酸素量と色相の経時変化を第1表に示した。

第1表

	着色剤名	測定項目	貯蔵によりたる貯蔵期間		
			活性酸素量 △(%)	3ヶ月後 ○(△)	6ヶ月後 ○(△)
(比較例)	なし	①活性酸素量△ ②色相	1015 —	1010 —	1008 —
(比較例)	オイヘルレッド	① ②	— 1008	1004 ○	1002 ○
(比較例)	バーナイロード	① ②	— 1009	1005 ○	1003 ○
(比較例)	ベンガラ	① ②	— 1010	810 △	742 ×
(比較例)	フロントエンドマー	① ②	— 1006	820 ○	750 ○
(実施例)	カヤセットレッドR-902	① ②	— 1008 ○	1006 ○	1005 ○

(実施例2)	カヤセットレッドR-910	① ②	1009 ○	1008 ○	1005 ○
(実施例3)	カヤセットレッドR-922	① ②	1007 ○	1005 ○	1003 ○
(実施例4)	カヤセットトルビン712	① ②	1007 ○	1005 ○	1005 ○
(実施例5)	カヤセットスカーレット926	① ②	1010 ○	1008 ○	1004 ○

※ 調定項目中、①は活性酸素量、②は色相を示す。

※※ 着色硬化剤の色相評価は、○(変化なし)、△(やや変色)、×(完全に変色)を示す。

実施例6～14.

MEKP以外の代表的な有機過酸化物に各種着色剤を0.5%溶解して製造した着色硬化剤の貯蔵安定性について、活性酸素量と色相の経時変化を第2表に示した。

使用した過酸化物 及他の用いた硬化剤	活性酸素量△ 色相	測定項目			活性酸素量△ 色相	
		3ヶ月後				
		活性酸素量△ 色相	3ヶ月後 △(△)	3ヶ月後 ○(△)		
(比較例)	アセチルアセトン バーナイロード	4.0 △ ①	3.9 — ○	3.2 — ○	7.9 — ○	
(比較例)	シメチルメタノニトリル	3.9 ○ ①	3.8 ○ ○	3.1 ○ ○	7.9 — ○	
(比較例)	フロントエンドマー	3.8 ○ ①	3.9 ○ ○	3.0 ○ ○	6.3 — ○	
(比較例)	カヤセットレッドR-902	3.8 ○ ①	3.8 ○ ○	3.2 ○ ○	7.8 — ○	
(実施例)	カヤセットレッドR-910	3.8 ○ ①	3.9 ○ ○	3.2 ○ ○	7.9 — ○	
(実施例)	カヤセットトルビン712	3.9 ○ ①	3.9 ○ ○	3.1 ○ ○	7.9 — ○	
(実施例)	カヤセットスカーレット926	3.9 ○ ①	3.9 ○ ○	3.1 ○ ○	7.9 — ○	

※ テレビ用色材は活性酸素量△(△)、色相を示す。
△(△)：完全に変色しない(△)、△(△)：やや変色(△)、×(△)：完全に変色(△)を示す。

第1表、第2表より、実施例は、実用的期間内において、いずれも活性顔素量および色相の経時変化は少なく貯蔵安定性は良好である。

実施例1.5～3.2.

UP樹脂(大日本インキ化学工業KK製、ポリライト8010)またはVB樹脂(昭和高分子KK製、リボキシル-806)に、着色硬化剤をそれぞれ1%添加混合して、それぞれの成形温度で厚さ3mmの注型板を硬化、成形した。

その場合、注型板の色相変化を樹脂のゲル化時点および硬化時点(樹脂の硬化発熱が最高温度に達した時点)で観察した結果を第3表に示す。

第 3 表

モノマー	着色剤	成形 温度	各色剤中の着色剤の色化			
			UP樹脂 100℃	VB樹脂 100℃	UP樹脂 100℃	VB樹脂 100℃
メチルエチルケトンバーオキサイド	①なし(比較用)		○	○	○	○
	②オイルレッド		×	×	×	×
	③バターアイエロー		×	▼	×	▼
	④フタロシアンブルー		×	×	×	-
	⑤カヤセットレッドル902	80℃	△	○	△	○
	⑥カヤセットレッドル910	80℃	△	○	△	○
	⑦カヤセットルビン712 (比較用)	80℃	△	○	△	○
	⑧(比較用)	100℃	○	○	○	○
	⑨(-)	100℃	×	×	×	×
	⑩(-)	100℃	×	×	×	×
ベンゾイルバーオキサイド	⑪(-)	90℃	×	×	×	×
	⑫(実験用21.22)	90℃	△	○	△	○
	⑬(- 23.24)	90℃	△	○	△	○
	⑭(- 25.26)	90℃	△	○	△	○
	⑮(比較用)	100℃	○	○	○	○
	⑯(-)	100℃	×	×	×	×
	⑰(-)	100℃	×	×	×	×
ターシュリード チルバーベンゾ エート	⑱(-)	100℃	×	×	×	×
	⑲(実験用27.28)	100℃	△	○	△	○
	⑳(- 29.30)	100℃	△	○	△	○
	㉑(- 31.32)	100℃	△	○	△	○

* 着色剤は①なし、②オイルレッド、③バターアイエロー、
④フタロシアンブルー、⑤カヤセットレッドル902、
⑥カヤセットレッドル910、⑦カヤセットルビン712

を使用した。

※ 硬化剤としてメチルエチルケトンバーオキサイドを使用した場合は、促進剤として6%ナフテン酸コバルトを0.5%使用した。

※ 注型板の色相評価は、○(完全に消色)、△(やや消色)
×(完全に残っている)の三段階で示した。

第3表から、比較例に示すように、従来の着色硬化剤を使用して樹脂を硬化させた場合、樹脂硬化後も、着色剤の色がそのまま残るのに対し、本発明による着色硬化剤を使用した場合、いずれの場合でも、樹脂がゲル化するとともに、色が徐々に消色し、硬化により完全に色は消失して無色硬化剤を使用したと同等のすぐれた外観の硬化物を得ることができた。

特許出願人 化學ヌーリー株式会社